

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-019145

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

G01N 27/28

G01N 27/416

G01N 30/64

G01N 35/08

(21)Application number : 10-190459

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 06.07.1998

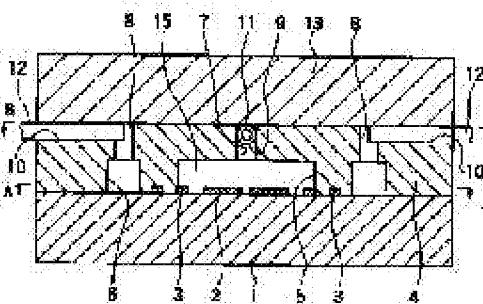
(72)Inventor : MORITA MASAO
MORIMOTO TAKASHI
NIWA OSAMU
HORIUCHI TSUTOMU

(54) ELECTROCHEMICAL DETECTOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To execute analysis of sample solution accurately.

SOLUTION: Working electrodes 2 and draw-out wires 3 are formed on a first layer board 1, and a circular groove 5, a ring-shaped groove 6 formed outside the circular groove 5, and a link groove for linking the circular groove 5 to the ring-shaped groove 6 are formed on a second layer board 4, and a sample solution introduction hole 7 linked to the circular groove 5 is formed on the second layer board 4, and a sample solution discharge hole 8 linked to the ring-shaped groove 6 is formed on the second layer board 4, and a radial flow cell is formed by jointing the first layer board 1 to the second layer board 4, and pipe storing grooves 9, 10 linked to the sample solution introduction hole 7 and the sample solution discharge hole 8 are formed on the second layer board 4, and a sample solution introduction pipe 11 and a sample solution discharge pipe 12 are fitted in the pipe storing grooves 9, 10, and a third layer board 13 is jointed to the second layer board 4.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Laminate the 1st layer board, the 2nd layer board, and the 3rd layer board, and a pipe for sample-solution introduction and a pipe for sample-solution discharge are formed, An electrochemical detector having provided a liquid passage which connects the above-mentioned pipe for sample-solution introduction, and the above-mentioned pipe for sample-solution discharge, having formed a radial flow cell in the above-mentioned liquid passage, and forming a work electrode in the above-mentioned radial flow cell.

[Claim 2]Form the above-mentioned work electrode on the 1st layer board of the above, and the above-mentioned radial flow cell is formed between the 1st layer board of the above, and the 2nd layer board of the above, Laminate the 3rd layer board of the above on the 2nd layer board of the above, and the above-mentioned radial flow cell, a sample-solution introducing hole which was open for free passage, and a sample-solution discharge hole are formed in the 2nd layer board of the above, It is open for free passage with the above-mentioned sample-solution introducing hole between the 2nd layer board of the above, and the 3rd layer board of the above, and And the 2nd layer board of the above, The above-mentioned pipe for sample-solution introduction extended to the exterior of the 3rd layer board of the above is attached, The electrochemical detector according to claim 1 attaching the above-mentioned pipe for sample-solution discharge which was opened for free passage with the above-mentioned sample-solution discharge hole between the 2nd layer board of the above, and the 3rd layer board of the above, and was extended to the exterior of the 2nd layer board of the above, and the 3rd layer board of the above.

[Claim 3]It forms by a communicating groove which connects a round groove in which the above-mentioned radial flow cell was provided by the 2nd layer board of the above, a ring shaped groove established in the outside of the above-mentioned round groove and the above-mentioned round groove, and the above-mentioned ring shaped groove, The electrochemical detector according to claim 2 establishing the above-mentioned sample-solution introducing hole in the center of the above-mentioned round groove.

[Claim 4]A process of forming a slot for radial flow cell formation on a field of a side used as a plane of composition of a process of forming a work electrode on the 1st layer board, and the 1st layer board of the above of the 2nd layer board, A process of forming the above-mentioned slot for radial flow cell formation, a sample-solution introducing hole open for free passage, and a sample-solution discharge hole in the 2nd above-mentioned layer board of the above, A process of forming the above-mentioned sample-solution introducing hole, the above-mentioned sample-solution discharge hole, and a pipe storage slot that was open for free passage on a field of a side used as a plane of composition with the 3rd layer board of the above of the 2nd layer board of the above, A process of joining a side which has the above-mentioned slot for radial flow cell formation of a side which coincides the center of the above-mentioned work electrode, and the center of the above-mentioned sample-solution introducing hole, and has the above-mentioned work electrode of the 1st layer board of the above, and the 2nd layer board of the above, A manufacturing method of an electrochemical detector including a process of joining the 3rd layer board a process of attaching a pipe for sample-solution introduction, and a pipe for sample-solution discharge to above-mentioned pipe storage Mizouchi, and a side which has the above-mentioned pipe storage slot of the 2nd layer board of the above.

[Claim 5]A process of providing an insulator layer which has an opening after forming a work electrode on the 1st layer board, A process of forming a pipe storage slot which was open for free passage to the above-mentioned sample-solution introducing hole and the above-mentioned

sample-solution discharge hole on a field of a side used as a plane of composition of a process of forming a sample-solution introducing hole and a sample-solution discharge hole in the 2nd layer board, and the 3rd layer board of the above of the 2nd layer board of the above, A process to which a field in which the above-mentioned pipe storage slot of a side which coincides the center of the above-mentioned work electrode and the center of the above-mentioned sample-solution introducing hole, and has the above-mentioned work electrode of the 1st layer board of the above, and the 2nd layer board of the above was formed joins a field of an opposite hand, A manufacturing method of an electrochemical detector including a process of joining the 3rd layer board a process of attaching a pipe for sample-solution introduction, and a pipe for sample-solution discharge to above-mentioned pipe storage Mizouchi, and a side which has the above-mentioned pipe storage slot of the 2nd layer board of the above.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to electrochemical detectors the object for flow injection analysis, for liquid chromatography, etc., and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]In flow injection analysis, liquid chromatography, etc., the electrochemical detection method is widely used as a method that it is simple and sensitivity is high. In this electrochemical detection method, the counterelectrode for sending current through the work electrode which causes the sample solution and electrochemical reaction, the reference electrode which makes potential of a work electrode regularity, and a work electrode is immersed in the sample solution, and is performed. And in flow injection analysis and liquid chromatography, The reservoir of carrier liquid or an eluate, a liquid-sending pump, and the injector of the sample solution are connected with a small tube, In the case of liquid chromatography, the isolation column for separation is further connected with a small tube, Arrange an electrochemical detector to the exit of an injector or an isolation column, and the sample solution is poured into an electrochemical detector from an injector or an isolation column, When the sample solution which rides and flows into carrier liquid or an eluate reaches an electrochemical detector, it is analyzing by monitoring the current produced according to the electrochemical reaction which occurs between a work electrode and the sample solution.

[0003]Such an electrochemical detector can be classified into cylindrical, a thin layer type, a wall jet type, etc. according to the shape of the work electrode to be used. It can classify into the cross-flow type which crosses and flows on a work electrode depending on how to flow through the sample solution, and the radial flow type which flows into a periphery from the center of a work

electrode. The type classified into a radial flow type according to a thin layer type in such structures, Namely, a radial flow cell is provided between two plates which separate minute clearance and are parallel, A work electrode is formed in one side of the two above-mentioned plates, and a sample-solution introducing hole (breakthrough for inlets) is established in another plate, The sample solution is introduced on the center of a work electrode from a sample-solution introducing hole, and the electrochemical detector of structure which flows into the periphery along with the work electrode in the radial flow cell between monotonous is most excellent in detection sensitivity.

[0004]In order to impress and measure fixed potential to a reference electrode in an electrochemical detection method to a work electrode, Only the sample of the oxidant which has reduction potential lower than the sample of the reduced form which has oxidation potential higher than the potential, or its potential will cause electrochemical reaction, and will be detected as a result. Therefore, in order to detect simultaneously the substance in which oxidation-reduction potentials differ, two or more work electrodes are prepared and it is necessary to impress and detect potential which is different in each work electrode. In a thin layer type radial flow type electrochemical detector for this purpose, A circular work electrode is divided into a sector and potential which is different in each work electrode is impressed (Iwasaki et al., Analytical Chemistry, 68 volumes, 3797 pages, 1996).

[0005]In such [conventionally] an electrochemical detector, The sample-solution introducing hole from which it escapes from the joint for connecting small tubes, such as an isolation column, and joint to a radial flow cell, The 1st block with which the sample-solution discharge hole (breakthrough for outlets) for discharging the solution which passed through the work electrode top, etc. were provided, and the 2nd block with which the work electrode was embedded are repeated on both sides of the separator of the thin film which pierced the center.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in such an electrochemical detector, Since joint, a sample-solution introducing hole, a sample-solution discharge hole, etc. which were provided in the 1st block serve as dead volume, Below 1microl (microliter) extremely in the case of slight quantity, [the quantity of the sample solution] Since stagnation and dilution of the sample solution take place in a dead volume portion, and analysis becomes difficult and the block and the separator have not carried out adhesion etc., if power is not uniformly applied to the block, a crevice tends to be made and a solution may begin to leak. Therefore, the sample solution cannot be analyzed correctly. The characteristic which was excellent only after whose central point where the center and the sample solution of a work electrode are introduced in an electrochemical detector corresponded is shown. Since the quantity of the sample solution which flows on each work electrode becomes unequal and responses differ if the sector center and sample-solution introducing hole of the work electrode have shifted in having two or more work electrodes especially, the sample solution cannot be analyzed correctly. For this reason, although a guide pin is built to one of blocks and the work that the center and sample-solution introducing hole of a work electrode align is carried out, it is hard to suppress the gap of some by a backlash etc., and it needs delicate adjustment for whenever [frog] for a work electrode.

[0007]It was made in order that this invention might solve an above-mentioned technical problem, and it aims at providing the electrochemical detector which can analyze the sample solution correctly, and its manufacturing method.

[0008]

[Means for Solving the Problem]In [in order to attain this purpose] this invention, In an electrochemical detector, the 1st layer board, the 2nd layer board, and the 3rd layer board are laminated, A pipe for sample-solution introduction and a pipe for sample-solution discharge are formed, a liquid passage which connects the above-mentioned pipe for sample-solution introduction and the above-mentioned pipe for sample-solution discharge is provided, a radial flow cell is formed

in the above-mentioned liquid passage, and a work electrode is formed in the above-mentioned radial flow cell.

[0009]In this case, form the above-mentioned work electrode on the 1st layer board of the above, and the above-mentioned radial flow cell is formed between the 1st layer board of the above, and the 2nd layer board of the above, Laminate the 3rd layer board of the above on the 2nd layer board of the above, and the above-mentioned radial flow cell, a sample-solution introducing hole which was open for free passage, and a sample-solution discharge hole are formed in the 2nd layer board of the above, It is open for free passage with the above-mentioned sample-solution introducing hole between the 2nd layer board of the above, and the 3rd layer board of the above, and And the 2nd layer board of the above, The above-mentioned pipe for sample-solution discharge which attached the above-mentioned pipe for sample-solution introduction extended to the exterior of the 3rd layer board of the above, and was opened for free passage with the above-mentioned sample-solution discharge hole between the 2nd layer board of the above and the 3rd layer board of the above, and was extended to the exterior of the 2nd layer board of the above and the 3rd layer board of the above is attached.

[0010]In this case, it forms by a communicating groove which connects a round groove in which the above-mentioned radial flow cell was provided by the 2nd layer board of the above, a ring shaped groove established in the outside of the above-mentioned round groove and the above-mentioned round groove, and the above-mentioned ring shaped groove, and the above-mentioned sample-solution introducing hole is established in the center of the above-mentioned round groove.

[0011]A process of forming a work electrode on the 1st layer board in a manufacturing method of an electrochemical detector, A process of forming a slot for radial flow cell formation on a field of a side used as a plane of composition with the 1st layer board of the above of the 2nd layer board, A process of forming the above-mentioned slot for radial flow cell formation, a sample-solution introducing hole open for free passage, and a sample-solution discharge hole in the 2nd above-mentioned layer board of the above, A process of forming the above-mentioned sample-solution introducing hole, the above-mentioned sample-solution discharge hole, and a pipe storage slot that was open for free passage on a field of a side used as a plane of composition with the 3rd layer board of the above of the 2nd layer board of the above, A process of joining a side which has the above-mentioned slot for radial flow cell formation of a side which coincides the center of the above-mentioned work electrode, and the center of the above-mentioned sample-solution introducing hole, and has the above-mentioned work electrode of the 1st layer board of the above, and the 2nd layer board of the above, A process of joining the 3rd layer board a process of attaching a pipe for sample-solution introduction and a pipe for sample-solution discharge to above-mentioned pipe storage Mizouchi, and a side which has the above-mentioned pipe storage slot of the 2nd layer board of the above is performed.

[0012]A process of providing an insulator layer which has an opening in a manufacturing method of an electrochemical detector after forming a work electrode on the 1st layer board, A process of forming a pipe storage slot which was open for free passage to the above-mentioned sample-solution introducing hole and the above-mentioned sample-solution discharge hole on a field of a side used as a plane of composition of a process of forming a sample-solution introducing hole and a sample-solution discharge hole in the 2nd layer board, and the 3rd layer board of the above of the 2nd layer board of the above, A process to which a field in which the above-mentioned pipe storage slot of a side which coincides the center of the above-mentioned work electrode and the center of the above-mentioned sample-solution introducing hole, and has the above-mentioned work electrode of the 1st layer board of the above, and the 2nd layer board of the above was formed joins a field of an opposite hand, A process of joining the 3rd layer board a process of attaching a pipe for sample-solution introduction and a pipe for sample-solution discharge to above-mentioned pipe storage Mizouchi, and a side which has the above-mentioned pipe storage slot of the 2nd layer board of the above is performed.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The A-A sectional view of drawing 1 and drawing 3 of the outline sectional view and drawing 2 in which the electrochemical detector which drawing 1 requires for this invention is shown are the B-B sectional views of drawing 1. As shown in a figure, it becomes the 1st layer board 1 that consists of Pyrex (Pyrex) glass from gold, and the work electrode 2 and the leader line 3 whose thickness is about 0.1 micrometer are formed, the work electrode 2 is divided into a sector, and the leader line 3 is connected to the work electrode 2 of each sector. It is provided, the communicating groove 14, i.e., the slot for radial flow cell formation, which connect the round groove 5 about several micrometers deep, the ring shaped groove 6 established in the outside of the round groove 5 and the round groove 5, and the ring shaped groove 6 with the 2nd layer board 4 that consists of Pyrex glass, The round groove 5 and the sample-solution introducing hole 7 which was open for free passage were formed in the 2nd layer board 4, the ring shaped groove 6 and the sample-solution discharge hole 8 which was open for free passage were formed in the 2nd layer board 4, and the sample-solution introducing hole 7 and the sample-solution discharge hole 8 have penetrated the 2nd layer board 4. The field in which the work electrode 2 of the 1st layer board 1 and the leader line 3 were formed, and the field in which the round groove 5 of the 2nd layer board 4, the ring shaped groove 6, and the communicating groove 14 were formed are joined by rare fluoric acid or ultraviolet curing nature adhesives, The radial flow cell 15 is formed between the 1st layer board 1 and the 2nd layer board 4 of the round groove 5, the ring shaped groove 6, and the communicating groove 14. The center of the work electrode 2 and the center of the sample-solution introducing hole 7 are in agreement, and the end of the leader line 3 has projected from the 2nd layer board 4 further. The field joined to the 1st layer board 1 of the 2nd layer board 4 is opened for free passage by the field of an opposite hand with the sample-solution introducing hole 7 and the sample-solution discharge hole 8, and the pipe storage slots 9 and 10 about 0.4 mm deep are formed, In the pipe storage slot 9 and 10, consist of metal and the pipe 11 for sample-solution introduction of 0.4 mm or less and the pipe 12 for sample-solution discharge are attached for an outside, The pipe 11 for sample-solution introduction is used also as a counterelectrode, and it adheres to silver inside the pipe 12 for sample-solution discharge, and the pipe 12 for sample-solution discharge is used also as a reference electrode. The 3rd layer board 13 that becomes the field to which the pipe 11 for sample-solution introduction of the 2nd layer board 4 and the pipe 12 for sample-solution discharge were attached from Pyrex glass is joined, The pipe 11 for sample-solution introduction and the pipe 12 for sample-solution discharge are extended to the exterior of the 2nd layer board 4 and the 3rd layer board 13, The liquid passage which connects the pipe 11 for sample-solution introduction and the pipe 12 for sample-solution discharge by the sample-solution introducing hole 7, the radial flow cell 15, and the sample-solution discharge hole 8 is constituted.

[0014] Below, drawing 4 explains the manufacturing method of the electrochemical detector shown in drawing 1 – drawing 3. First, as shown in drawing 4 (a), the round groove 5, the ring shaped groove 6, and the communicating groove 14 are established in the Pyrex glass wafer by forming the resist mask 21 in the Pyrex glass wafer surface with photolithographic technique, and etching with buffer fluoric acid liquid. Next, as shown in drawing 4 (b), the sample-solution introducing hole 7 and the sample-solution discharge hole 8 are formed in the Pyrex glass wafer by performing perforation by the drill or laser. After establishing the pipe storage slots 9 and 10 in the Pyrex glass wafer by performing cutting by a dicing saw next, the Pyrex glass wafer is divided into the 2nd layer board 4 of a desired size. As shown in drawing 4 (c), after forming the work electrode 2 and the leader line 3 in other Pyrex glass wafers by the lift-off method, the Pyrex glass wafer is divided into the 1st layer board 1 of a desired size. Next, the 1st layer board 1 and the 2nd layer board 4 are joined with rare fluoric acid or ultraviolet curing nature adhesives. In this case, it joins looking at the work electrode 2 from the sample-solution introducing hole 7 under a microscope etc., and the center of the work electrode 2 and the center of the sample-solution introducing hole 7 are coincided. Next, the pipe 11 for sample-solution introduction and the pipe 12 for sample-solution discharge are attached in

the pipe storage slot 9 and 10 by using a photosensitive epoxy resin. Next, the 2nd layer board 4 and the 3rd layer board 13 are joined with rare fluoric acid or ultraviolet curing nature adhesives. [0015] In the electrochemical detection method machine shown in drawing 1 – drawing 3, since a liquid passage consists of the sample–solution introducing hole 7, the radial flow cell 15, and the sample–solution discharge hole 8 and the shape of a liquid passage is simple, dead volume which stagnation of the sample solution of a liquid passage and dilution produce can be extremely made into a minute amount. The field joined to the 1st layer board 1 of the 2nd layer board 4 establishes the pipe storage slots 9 and 10 in the field of an opposite hand, Since the 3rd layer board 13 is joined to the field which attached the pipe 11 for sample–solution introduction, and the pipe 12 for sample–solution discharge in the pipe storage slot 9 and 10 and to which the pipe 11 for sample–solution introduction of the 2nd layer board 4 and the pipe 12 for sample–solution discharge were attached, a solution does not begin to leak. Therefore, the sample solution can be analyzed correctly.

[0016] In the manufacturing method of the electrochemical detection method machine explained by drawing 4, When joining the 1st layer board 1 and the 2nd layer board 4, it joins looking at the work electrode 2 from the sample–solution introducing hole 7 under a microscope etc., Since the center of the work electrode 2 and the center of the sample–solution introducing hole 7 can be coincided, the quantity of the sample solution which flows on each work electrode 2 does not become unequal and a response becomes the same, the sample solution can be analyzed correctly.

[0017] And a liquid–sending pump (PM-100 by BAS), an injector (8125 by RHEODYNE), and an eight–channel multi–potentiostat (made in the Fuso factory) are connected to the electrochemical detection method machine shown in drawing 1 – drawing 3, 0, 200, 300, 400, 500, 600, and the potential of 700 or 800 mV are impressed to the work electrode 2 divided into eight via the leader line 3 to a reference electrode, respectively, Mix dopamine and metanephrine to pH 1.67 buffer solution, and it prepares so that it may become the concentration of 10microM (μmol/l), respectively, The career solution (pH 1.67 buffer solution) was poured by a part for rate–of–flow 100microl./, 10microl pouring of the mixed sample solution of dopamine and metanephrine was done from the injector, and flow injection analysis was conducted. Then, current increased promptly after pouring of a mixed sample solution, and it returned to the state of the basis. The peak current acquired at this time is shown in Table 1.

[0018]

[Table 1]

印加電圧 (mV)	ピーク電流 (nA)
0	0
200	5
300	8.8
400	12.5
500	12.8
600	18.3
700	22.6
800	23.2

[0019] As a result, it turned out that impressed electromotive force can obtain the concentration of dopamine from the current at 400–500 mV, and that the total concentration of dopamine and metanephrine is obtained from the current at 700–800 mV. With every electrochemical detection method machine which connects a liquid passage simply and which was been [a machine / it] sufficient and produced, the same response was obtained with less than 5% of the error, and the connection was able to analyze the sample solution correctly.

[0020] The outline sectional view and drawing 6 in which other electrochemical detectors which

drawing 5 requires for this invention are shown are a C-C sectional view of drawing 5. As shown in a figure, it becomes the 1st layer board 31 that consists of quartz from carbon, and the work electrode 32 and the leader line 33 whose thickness is about 0.1 micrometer are formed, the work electrode 32 is divided into a sector, and the leader line 33 is connected to the work electrode 32 of each sector. The 5-micrometer-thick insulator layer 34 is formed in the field in which the work electrode 32 of the 1st layer board 31 and the leader line 33 were formed, the circular opening 35 which is an opening for radial flow cell formation is formed in the insulator layer 34, and the work electrode 32 is located in the opening 35. The sample-solution introducing hole 37 and the sample-solution discharge hole 38 were formed in the 2nd layer board 36 that consists of quartz, and the sample-solution introducing hole 37 and the sample-solution discharge hole 38 have penetrated the 2nd layer board 36. The field (insulator layer 34) and the 2nd layer board 36 in which the work electrode 32 of the 1st layer board 31 and the leader line 33 were formed are joined by rare fluoric acid or ultraviolet curing nature adhesives, The radial flow cell 44 is formed between the 1st layer board 31 and the 2nd layer board 36 of the opening 35, and the sample-solution introducing hole 37 and the sample-solution discharge hole 38 are open for free passage with the radial flow cell 44 by it. The center of the work electrode 32 and the center of the sample-solution introducing hole 37 are in agreement, and the end of the leader line 33 has projected from the 2nd layer board 36 further. The field joined to the 1st layer board 31 of the 2nd layer board 36 is opened for free passage by the field of an opposite hand with the sample-solution introducing hole 37 and the sample-solution discharge hole 38, and the pipe storage slots 39 and 40 about 0.4 mm deep are formed, In the pipe storage slot 39 and 40, consist of metal and the pipe 41 for sample-solution introduction of 0.4 mm or less and the pipe 42 for sample-solution discharge are attached for an outside, The pipe 41 for sample-solution introduction is used also as a counterelectrode, and it adheres to silver inside the pipe 42 for sample-solution discharge, and the pipe 42 for sample-solution discharge is used also as a reference electrode. The 3rd layer board 43 that becomes the field to which the pipe 41 for sample-solution introduction of the 2nd layer board 36 and the pipe 42 for sample-solution discharge were attached from quartz is joined, The pipe 41 for sample-solution introduction and the pipe 42 for sample-solution discharge are extended to the exterior of the 2nd layer board 36 and the 3rd layer board 43, The liquid passage which connects the pipe 41 for sample-solution introduction and the pipe 42 for sample-solution discharge by the sample-solution introducing hole 37, the radial flow cell 44, and the sample-solution discharge hole 38 is constituted. [0021]Below, drawing 7 explains the manufacturing method of the electrochemical detector shown in drawing 5 and drawing 6. First, as shown in drawing 7 (a), a carbon thin film is formed in a quartz wafer surface by the heat CVD (chemical vapor deposition) method, a carbon thin film is selectively etched by the reactive-ion-etching method using photolithographic technique and oxygen, and the work electrode 32 and the leader line 33 are formed. After forming a 0.1-micrometer-thick silicon oxide film in the surface in which the work electrode 32 of a quartz wafer and the leader line 33 were formed, with plasma CVD method next, the insulator layer 34 is formed by the spin one glass method. A quartz wafer is divided into the 1st layer board 31 of a desired size, after forming the resist mask 51 with photolithographic technique and forming the opening 35 by etching the insulator layer 34 and a silicon oxide film selectively with buffer fluoric acid liquid, as shown in drawing 7 (b) next. Next, as shown in drawing 7 (c), by performing perforation by the drill or laser, A quartz wafer is divided into the 2nd layer board 36 of a desired size after establishing the pipe storage slots 39 and 40 in a quartz wafer by forming the sample-solution introducing hole 37 and the sample-solution discharge hole 38 in other quartz wafers, and performing cutting by a dicing saw. Next, the 1st layer board 31 (insulator layer 34) and the 2nd layer board 36 are joined with rare fluoric acid or ultraviolet curing nature adhesives. In this case, it joins looking at the work electrode 32 from the sample-solution introducing hole 37 under a microscope etc., and the center of the work electrode 32 and the center of the sample-solution introducing hole 37 are coincided. Next, the pipe 41 for sample-solution introduction and the pipe 42 for sample-solution discharge are attached in the pipe

storage slot 39 and 40 by using a photosensitive epoxy resin. Next, the 2nd layer board 36 and the 3rd layer board 43 are joined with rare fluoric acid or ultraviolet curing nature adhesives.

[0022] In the electrochemical detection method machine shown in drawing 4 and drawing 5, Since a liquid passage consists of the sample-solution introducing hole 37, the radial flow cell 44, and the sample-solution discharge hole 38 and the shape of a liquid passage is simple, dead volume which stagnation of the sample solution of a liquid passage and dilution produce can be extremely made into a minute amount. The field joined to the 1st layer board 31 of the 2nd layer board 36 establishes the pipe storage slots 39 and 40 in the field of an opposite hand, Since the 3rd layer board 43 is joined to the field which attached the pipe 41 for sample-solution introduction, and the pipe 42 for sample-solution discharge in the pipe storage slot 39 and 40 and to which the pipe 41 for sample-solution introduction of the 2nd layer board 36 and the pipe 42 for sample-solution discharge were attached, a solution does not begin to leak. Therefore, the sample solution can be analyzed correctly.

[0023] In the manufacturing method of the electrochemical detection method machine explained by drawing 7, When joining the 1st layer board 31 and the 2nd layer board 36, it joins looking at the work electrode 32 from the sample-solution introducing hole 37 under a microscope etc., Since the center of the work electrode 32 and the center of the sample-solution introducing hole 37 can be coincided, the quantity of the sample solution which flows on each work electrode 32 does not become unequal and a response becomes the same, the sample solution can be analyzed correctly.

[0024] In the above-mentioned embodiment, although the work electrode 32 and the leader line 33 which consist of the work electrode 2, the leader line 3, and carbon which consist of gold were formed, the work electrode and leader line which consist of platinum, graphite, etc. may be formed. Although the pipe 11 for sample-solution introduction and the pipe 12 for sample-solution discharge which consist of metal were attached in the pipe storage slot 9 and 10 in the above-mentioned embodiment and the pipe 41 for sample-solution introduction and the pipe 42 for sample-solution discharge which consist of metal were attached in the pipe storage slot 39 and 40, The pipe for sample-solution introduction and the pipe for sample-solution discharge which become pipe storage Mizouchi from the capillary tube made from a fused quartz may be attached. In this case, a reference electrode and a counterelectrode are formed in the 1st layer board, and silver is adhered to the end of a reference electrode by silver paste spreading, silver plating, etc. Although homogeneity may be sufficient as an inside diameter and an outer diameter as shape of the pipe for sample-solution introduction, and the pipe for sample-solution discharge, the inside diameter or outer diameter of the pipe for sample-solution introduction and the pipe for sample-solution discharge may be changing to tapered shape in the tube axial direction. In the above-mentioned embodiment, although the pipe storage slots 9 and 10 were established in the 2nd layer board 4 and the pipe storage slots 39 and 40 were established in the 2nd layer board 36, a pipe storage slot may be established in the 3rd layer board, and a pipe storage slot may be established in both the 2nd layer board and the 3rd layer board. Although the work electrode 2 and the leader line 3 were formed in the 1st layer board 1 and the round groove 5, the ring shaped groove 6, and the communicating groove 14 were established in the 2nd layer board 4 in the above-mentioned embodiment, A work electrode and the slot for radial flow cell formation counter one of the 1st layer board and the 2nd layer board, and it should be formed, For example, a work electrode and the slot for radial flow cell formation may be formed in the 2nd layer board, the slot for radial flow cell formation may be further formed in the 1st layer board, and a work electrode may be formed in the 2nd layer board.

[0025]

[Effect of the Invention] In the electrochemical detector concerning this invention, since the shape of a liquid passage is simple, dead volume which stagnation of the sample solution of a liquid passage and dilution produce can be extremely made into a minute amount and a solution does not begin to leak, the sample solution can be analyzed correctly.

[0026]In the manufacturing method of the electrochemical detector concerning this invention, Since the center of a work electrode and the center of a sample-solution introducing hole can be coincided by joining looking at a work electrode from a sample-solution introducing hole under a microscope etc. when joining the 1st layer board and the 2nd layer board, the sample solution can be analyzed correctly.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an outline sectional view showing the electrochemical detector concerning this invention.

[Drawing 2]It is an A-A sectional view of drawing 1.

[Drawing 3]It is a B-B sectional view of drawing 1.

[Drawing 4]It is an explanatory view of the manufacturing method of the electrochemical detector shown in drawing 1 – drawing 3.

[Drawing 5]It is an outline sectional view showing other electrochemical detectors concerning this invention.

[Drawing 6]It is a C-C sectional view of drawing 5.

[Drawing 7]It is an explanatory view of the manufacturing method of the electrochemical detector shown in drawing 5 and drawing 6.

[Description of Notations]

- 1 -- The 1st layer board
- 2 -- Work electrode
- 4 -- The 2nd layer board
- 5 -- Round groove
- 6 -- Ring shaped groove
- 7 -- Sample-solution introducing hole
- 8 -- Sample-solution discharge hole
- 9 -- Pipe storage slot
- 10 -- Pipe storage slot
- 11 -- Pipe for sample-solution introduction
- 12 -- Pipe for sample-solution discharge
- 13 -- The 3rd layer board
- 14 -- Communicating groove
- 15 -- Radial flow cell
- 31 -- The 1st layer board
- 32 -- Work electrode

34 -- Insulator layer
 35 -- Opening
 36 -- The 2nd layer board
 37 -- Sample-solution introducing hole
 38 -- Sample-solution discharge hole
 39 -- Pipe storage slot
 40 -- Pipe storage slot
 41 -- Pipe for sample-solution introduction
 42 -- Pipe for sample-solution discharge
 43 -- The 3rd layer board
 44 -- Radial flow cell

[Translation done.]

* NOTICES *

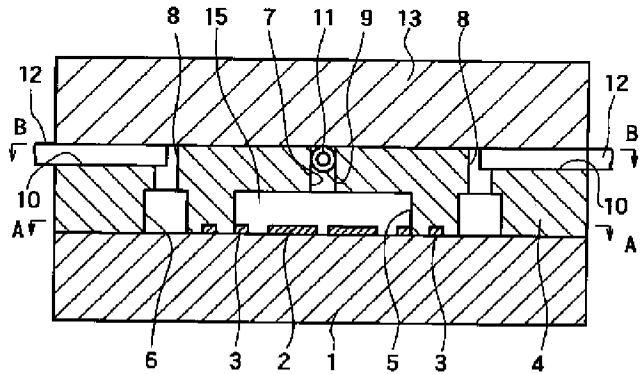
JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

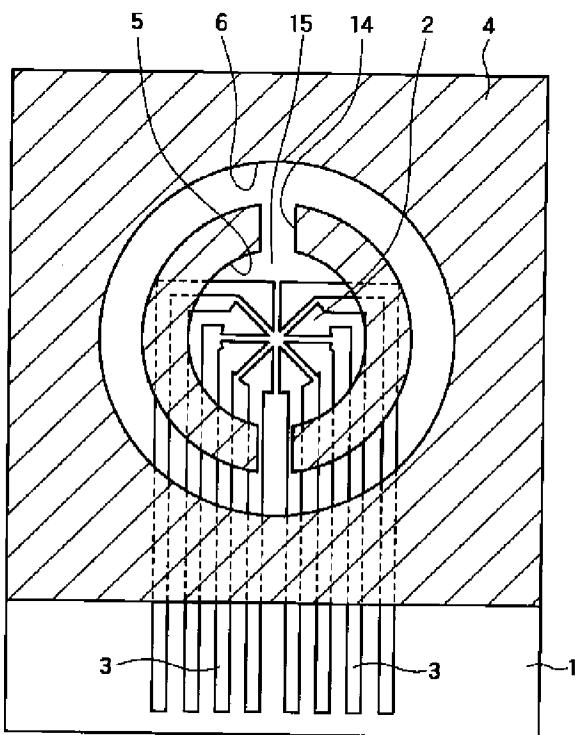
図 1



1 … 第1層基板
 2 … 作用電極
 4 … 第2層基板
 5 … 円形溝
 6 … リング状溝
 7 … 試料溶液導入孔
 8 … 試料溶液排出孔
 9 … パイプ収納溝
 10 … パイプ収納溝
 11 … 試料溶液導入用パイプ
 12 … 試料溶液排出用パイプ
 13 … 第3層基板
 15 … ラディアルフローセル

[Drawing 2]

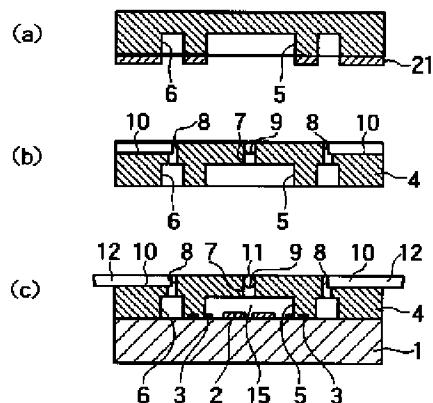
図2



1…第1層基板	6…リング状溝
2…作用電極	14…連通溝
4…第2層基板	15…ラディアルフローセン
5…円形溝	

[Drawing 4]

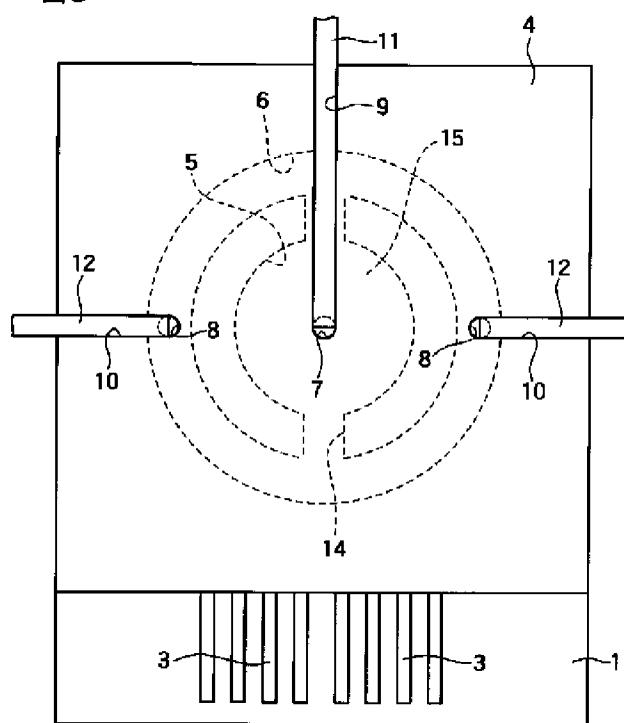
図4



1…第1層基板
 4…第2層基板
 5…円形溝
 6…リング状溝
 7…試料溶液導入孔
 8…試料溶液排出孔
 9…パイプ収納溝
 10…パイプ収納溝
 11…試料溶液導入用パイプ
 12…試料溶液排出用パイプ
 15…ラディアルフローセル

[Drawing 3]

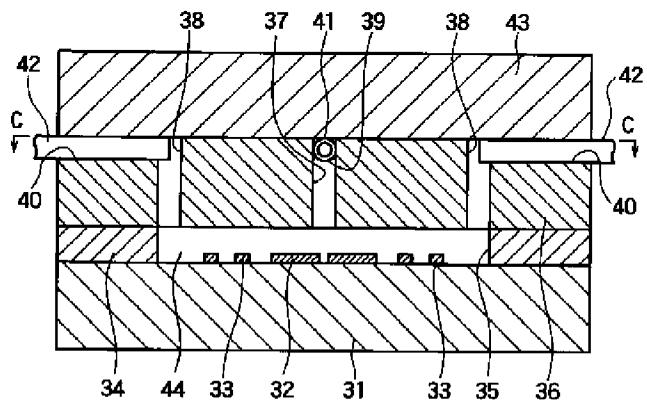
図3



1…第1層基板
 4…第2層基板
 5…円形溝
 6…リング状溝
 7…試料溶液導入孔
 8…試料溶液排出孔
 9…パイプ収納溝
 10…パイプ収納溝
 11…試料溶液導入用パイプ
 12…試料溶液排出用パイプ
 14…連通溝
 15…ラディアルフローセル

[Drawing 5]

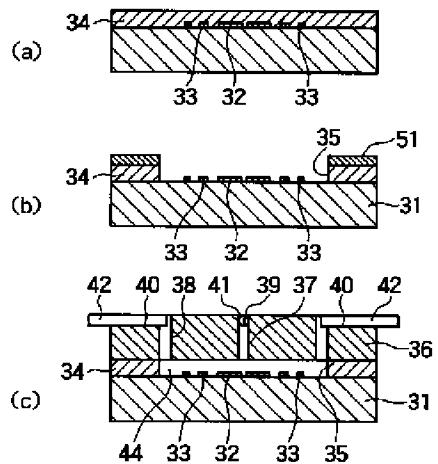
図5



- 31…第1層基板
- 32…作用電極
- 34…絶縁膜
- 35…開口部
- 36…第2層基板
- 37…試料溶液導入孔
- 38…試料溶液排出孔
- 39…パイプ収納溝
- 40…パイプ収納溝
- 41…試料溶液導入用パイプ
- 42…試料溶液排出用パイプ
- 43…第3層基板
- 44…ラディアルフローセル

[Drawing 7]

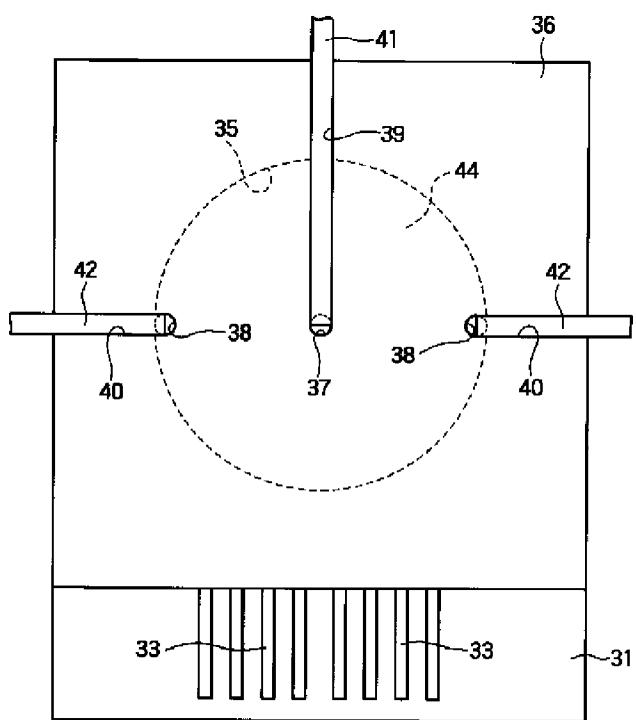
図7



- 31…第1層基板
- 32…作用電極
- 34…絶縁膜
- 35…開口部
- 36…第2層基板
- 37…試料溶液導入孔
- 38…試料溶液排出孔
- 39…パイプ収納溝
- 40…パイプ収納溝
- 41…試料溶液導入用パイプ
- 42…試料溶液排出用パイプ
- 44…ラディアルフローセル

[Drawing 6]

図6



31…第1層基板	39…パイプ収納溝
35…開口部	40…パイプ収納溝
36…第2層基板	41…試料着液導入用パイプ
37…試料溶液導入孔	42…試料溶液排出用パイプ
38…試料溶液排出孔	44…ラディアルフローセル

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-19145

(P2000-19145A)

(43)公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード ⁸ (参考)
G 0 1 N 27/28	3 2 1	G 0 1 N 27/28	3 2 1 F 2 G 0 5 8
27/416		30/64	C
30/64		35/08	E
35/08		27/46	3 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平10-190459	(71)出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区大手町二丁目3番1号
(22)出願日	平成10年7月6日 (1998.7.6)	(72)発明者	森田 雅夫 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(72)発明者	森本 孝 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(74)代理人	100068353 弁理士 中村 純之助 (外2名)

最終頁に続く

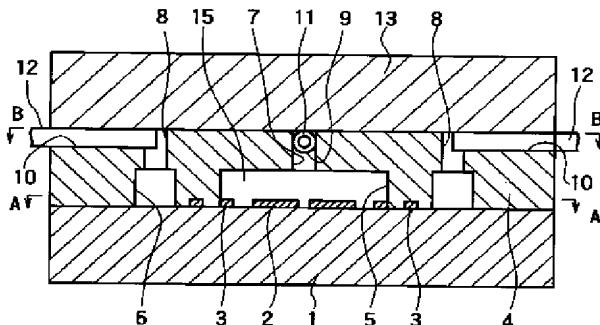
(54)【発明の名称】 電気化学検出器およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 試料溶液の分析を正確に行なう。

【解決手段】 第1層基板1に作用電極2、引出線3を形成し、第2層基板4に円形溝5、円形溝5の外側に設けられたリング状溝6および円形溝5とリング状溝6とを連結する連通溝を設け、第2層基板4に円形溝5と連通した試料溶液導入孔7を形成し、第2層基板4にリング状溝6と連通した試料溶液排出孔8を形成し、第1層基板1と第2層基板4とを接合してラディアルフローセル15を形成し、第2層基板4に試料溶液導入孔7、試料溶液排出孔8と連通されたパイプ収納溝9、10を設け、パイプ収納溝9、10内に試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12を取り付け、第2層基板4に第3層基板13を接合する。

図1



1…第1層基板
2…作用電極
4…第2層基板
5…円形溝
6…リング状溝
7…試料溶液導入孔
8…試料溶液排出孔
9…パイプ収納溝
10…パイプ収納溝
11…試料溶液導入用パイプ
12…試料溶液排出用パイプ
13…第3層基板
15…ラディアルフローセル

【特許請求の範囲】

【請求項1】第1層基板、第2層基板および第3層基板を積層し、試料溶液導入用パイプと試料溶液排出用パイプとを設け、上記試料溶液導入用パイプと上記試料溶液排出用パイプを結ぶ液体流路を設け、上記液体流路内にラディアルフローセルを形成し、上記ラディアルフローセル内に作用電極を形成したことを特徴とする電気化学検出器。

【請求項2】上記第1層基板上に上記作用電極を形成し、上記第1層基板と上記第2層基板との間に上記ラディアルフローセルを形成し、上記第2層基板上に上記第3層基板を積層し、上記第2層基板に上記ラディアルフローセルと連通した試料溶液導入孔および試料溶液排出孔を形成し、上記第2層基板と上記第3層基板との間に上記試料溶液導入孔と連通しあつ上記第2層基板、上記第3層基板の外部まで延長した上記試料溶液導入用パイプを取り付け、上記第2層基板と上記第3層基板との間に上記試料溶液排出孔と連通しあつ上記第2層基板、上記第3層基板の外部まで延長した上記試料溶液排出用パイプを取り付けたことを特徴とする請求項1に記載の電気化学検出器。

【請求項3】上記ラディアルフローセルを上記第2層基板に設けられた円形溝、上記円形溝の外側に設けられたリング状溝および上記円形溝と上記リング状溝とを連結する連通溝によって形成し、上記円形溝の中心に上記試料溶液導入孔を設けたことを特徴とする請求項2に記載の電気化学検出器。

【請求項4】第1層基板上に作用電極を形成する工程と、第2層基板の上記第1層基板との接合面となる側の面上にラディアルフローセル形成用溝を形成する工程と、上記第2層基板に上記ラディアルフローセル形成用溝と連通する試料溶液導入孔、試料溶液排出孔を形成する工程と、上記第2層基板の上記第3層基板との接合面となる側の面上に上記試料溶液導入孔、上記試料溶液排出孔と連通したパイプ収納溝を形成する工程と、上記作用電極の中心と上記試料溶液導入孔の中心とを一致させて上記第1層基板の上記作用電極を有する側と上記第2層基板の上記ラディアルフローセル形成用溝を有する側とを接合する工程と、試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプを上記パイプ収納溝内に取り付ける工程と、上記第2層基板の上記パイプ収納溝を有する側と第3層基板とを接合する工程とを含むことを特徴とする電気化学検出器の製造方法。

【請求項5】第1層基板上に作用電極を形成したのち、開口部を有する絶縁膜を設ける工程と、第2層基板に試料溶液導入孔、試料溶液排出孔を形成する工程と、上記第2層基板の上記第3層基板との接合面となる側の面上に上記試料溶液導入孔、上記試料溶液排出孔に連通したパイプ収納溝を形成する工程と、上記作用電極の中心と上記試料溶液導入孔の中心とを一致させて上記第1層基

板の上記作用電極を有する側と上記第2層基板の上記パイプ収納溝を形成した面とは反対側の面とを接合する工程と、試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプを上記パイプ収納溝内に取り付ける工程と、上記第2層基板の上記パイプ収納溝を有する側と第3層基板とを接合する工程とを含むことを特徴とする電気化学検出器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフローインジェクション分析用、液体クロマトグラフィ用等の電気化学検出器およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気化学検出法は簡便で感度の高い方法としてフローインジェクション分析、液体クロマトグラフィ等において広く利用されている。この電気化学検出法では、試料溶液と電気化学反応を起こす作用電極、作用電極の電位を一定にする参照電極、作用電極に電流を流すための対向電極を試料溶液に浸漬して行なう。そして、フローインジェクション分析、液体クロマトグラフィにおいては、キャリア液あるいは溶離液のリザーバ、送液ポンプ、試料溶液のインジェクタを細管で接続し、液体クロマトグラフィの場合にはさらに分離のための分離カラムを細管で接続し、インジェクタまたは分離カラムの出口に電気化学検出器を配置し、試料溶液をインジェクタまたは分離カラムから電気化学検出器に注入し、キャリア液あるいは溶離液に乗って流れる試料溶液が電気化学検出器に到達した時に作用電極と試料溶液との間で起こる電気化学反応により生じる電流をモニタすることにより分析を行なっている。

【0003】このような電気化学検出器は、用いる作用電極の形状によって、円筒型、薄層型、ウォールジェット型などに分類することができる。また、試料溶液の流れ方によって、作用電極上を横切って流れるクロスフロー型と作用電極の中心から周辺部へ流れるラディアルフロー型とに分類することができる。これらの構造の中で、薄層型でラディアルフロー型に分類されるタイプ、すなわち微小間隙を隔てて平行する2つの平板の間にラディアルフローセルが設けられ、上記2つの平板の一方に作用電極が形成され、もう一方の平板に試料溶液導入孔（インレット用貫通孔）が設けられ、試料溶液が試料溶液導入孔から作用電極の中心上へ導入され、平板間のラディアルフローセル中を作用電極にそって周辺部へ流れしていく構造の電気化学検出器が最も検出感度に優れる。

【0004】また、電気化学検出法においては、作用電極に参照電極に対して一定の電位を印加して計測するため、その電位よりも高い酸化電位を有する還元体の試料のみ、あるいはその電位より低い還元電位を有する酸化体の試料のみが電気化学反応を起こし、結果として検出

されることになる。したがって、酸化還元電位の異なる物質を同時に検出するためには、複数の作用電極を用意し、それぞれの作用電極に異なる電位を印加して検出することが必要になる。この目的のために、薄層型のラディアルフロー型の電気化学検出器においては、円形の作用電極を扇形に分割して、それぞれの作用電極に異なる電位を印加している (Iwasaki et al., Analytical Chemistry, 68巻、3797頁、1996年)。

【0005】従来、このような電気化学検出器においては、分離カラム等の細管を接続するためのジョイント、ジョイントからラディアルフローセルへ抜ける試料溶液導入孔、作用電極上を通過した溶液を排出するための試料溶液排出孔（アウトレット用貫通孔）等が設けられた第1のブロックと作用電極が埋め込まれた第2のブロックとを中心を打ち抜いた薄膜のセパレータを挟んで重ねている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような電気化学検出器においては、第1ブロックに設けられたジョイント、試料溶液導入孔、試料溶液排出孔などがデッドボリュームとなるため、試料溶液の量が $1\text{ }\mu\text{l}$ （マイクロリットル）以下の極めて微量の場合には、デッドボリューム部分において試料溶液の滞留や希釈が起こり、分析が困難になり、またブロックとセパレータとは接着などをしていないため、ブロックに均等に力がかかるないと隙間ができやすく、溶液が漏れ出すことがある。したがって、試料溶液の分析を正確に行なうことができない。また、電気化学検出器においては作用電極の中心と試料溶液が導入される中心点とが一致してはじめて優れた特性を示す。特に、複数の作用電極を持つ場合には、作用電極の扇形の中心と試料溶液導入孔とがずれないと、各作用電極上を流れる試料溶液の量が不均等となるから、応答が異なってしまうので、試料溶液の分析を正確に行なうことができない。このために、どちらかのブロックにガイドピンをたてて、作用電極の中心と試料溶液導入孔とが整列するような工夫をしているが、あそびなどによる多少のずれは抑え難く、作用電極をかえる度に微妙な調整を必要とする。

【0007】本発明は上述の課題を解決するためになされたもので、試料溶液の分析を正確に行なうことができる電気化学検出器、その製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明においては、電気化学検出器において、第1層基板、第2層基板および第3層基板を積層し、試料溶液導入用パイプと試料溶液排出用パイプとを設け、上記試料溶液導入用パイプと上記試料溶液排出用パイプを結ぶ液体流路を設け、上記液体流路内にラディアルフローセルを形成し、上記ラディアルフローセル内に作用電極

を形成する。

【0009】この場合、上記第1層基板上に上記作用電極を形成し、上記第1層基板と上記第2層基板との間に上記ラディアルフローセルを形成し、上記第2層基板上に上記第3層基板を積層し、上記第2層基板に上記ラディアルフローセルと連通した試料溶液導入孔および試料溶液排出孔を形成し、上記第2層基板と上記第3層基板との間に上記試料溶液導入孔と連通しかつ上記第2層基板、上記第3層基板の外部まで延長した上記試料溶液導入用パイプを取り付け、上記第2層基板と上記第3層基板との間に上記試料溶液排出孔と連通しかつ上記第2層基板、上記第3層基板の外部まで延長した上記試料溶液排出用パイプを取り付ける。

【0010】この場合、上記ラディアルフローセルを上記第2層基板に設けられた円形溝、上記円形溝の外側に設けられたリング状溝および上記円形溝と上記リング状溝とを連結する連通溝によって形成し、上記円形溝の中心に上記試料溶液導入孔を設ける。

【0011】また、電気化学検出器の製造方法において、第1層基板上に作用電極を形成する工程と、第2層基板の上記第1層基板との接合面となる側の面上にラディアルフローセル形成用溝を形成する工程と、上記上記第2層基板に上記ラディアルフローセル形成用溝と連通する試料溶液導入孔、試料溶液排出孔を形成する工程と、上記第2層基板の上記第3層基板との接合面となる側の面上に上記試料溶液導入孔、上記試料溶液排出孔と連通したパイプ収納溝を形成する工程と、上記作用電極の中心と上記試料溶液導入孔の中心とを一致させて上記第1層基板の上記作用電極を有する側と上記第2層基板の上記ラディアルフローセル形成用溝を有する側とを接合する工程と、試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプを上記パイプ収納溝内に取り付ける工程と、上記第2層基板の上記パイプ収納溝を有する側と第3層基板とを接合する工程とを行なう。

【0012】また、電気化学検出器の製造方法において、第1層基板上に作用電極を形成したのち、開口部を有する絶縁膜を設ける工程と、第2層基板に試料溶液導入孔、試料溶液排出孔を形成する工程と、上記第2層基板の上記第3層基板との接合面となる側の面上に上記試料溶液導入孔、上記試料溶液排出孔に連通したパイプ収納溝を形成する工程と、上記作用電極の中心と上記試料溶液導入孔の中心とを一致させて上記第1層基板の上記作用電極を有する側と上記第2層基板の上記パイプ収納溝を形成した面とは反対側の面とを接合する工程と、試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプを上記パイプ収納溝内に取り付ける工程と、上記第2層基板の上記パイプ収納溝を有する側と第3層基板とを接合する工程とを行なう。

【0013】

【発明の実施の形態】図1は本発明に係る電気化学検出

器を示す概略断面図、図2は図1のA-A断面図、図3は図1のB-B断面図である。図に示すように、パイレックス (Pyrex) ガラスからなる第1層基板1に金からなりかつ膜厚が0.1 μm 程度である作用電極2、引出線3が形成され、作用電極2は扇形に分割され、それぞれの扇形の作用電極2には引出線3が接続されている。また、パイレックスガラスからなる第2層基板4に深さが数 μm 程度の円形溝5、円形溝5の外側に設けられたリング状溝6および円形溝5とリング状溝6とを連結する連通溝14すなわちラディアルフローセル形成用溝が設けられ、第2層基板4に円形溝5と連通した試料溶液導入孔7が形成され、第2層基板4にリング状溝6と連通した試料溶液排出孔8が形成され、試料溶液導入孔7、試料溶液排出孔8は第2層基板4を貫通している。また、第1層基板1の作用電極2、引出線3が形成された面と第2層基板4の円形溝5、リング状溝6、連通溝14が形成された面とが希フッ酸あるいは紫外線硬化性接着剤により接合され、円形溝5、リング状溝6、連通溝14によって第1層基板1と第2層基板4との間にラディアルフローセル15が形成されている。また、作用電極2の中心と試料溶液導入孔7の中心とが一致しており、さらに引出線3の端部が第2層基板4から突出している。また、第2層基板4の第1層基板1と接合された面とは反対側の面に試料溶液導入孔7、試料溶液排出孔8と連通されかつ深さが0.4 mm程度のパイプ収納溝9、10が設けられ、パイプ収納溝9、10内に金属からなりかつ外形が0.4 mm以下の試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12が取り付けられ、試料溶液導入用パイプ11は対向電極としても用いられ、また試料溶液排出用パイプ12の内部に銀が付着され、試料溶液排出用パイプ12は参照電極としても用いられる。また、第2層基板4の試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12が取り付けられた面にパイレックスガラスからなる第3層基板13が接合され、試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12は第2層基板4、第3層基板13の外部まで延長しており、試料溶液導入孔7、ラディアルフローセル15、試料溶液排出孔8により試料溶液導入用パイプ11と試料溶液排出用パイプ12とを結ぶ液体流路が構成されている。

【0014】つぎに、図1～図3に示した電気化学検出器の製造方法を図4により説明する。まず、図4(a)に示すように、パイレックスガラスウェハ表面にホトリソグラフィ技術によりレジストマスク21を設け、緩衝フッ酸液によりエッチングを行なうことにより、パイレックスガラスウェハに円形溝5、リング状溝6、連通溝14を設ける。つぎに、図4(b)に示すように、ドリルあるいはレーザによる穴開けを行なうことにより、パイレックスガラスウェハに試料溶液導入孔7、試料溶液排出孔8を設ける。つぎに、ダイシングソーによる切削を行なうことにより、パイレックスガラスウェハにパイプ収

納溝9、10を設けたのち、パイレックスガラスウェハを所望の大きさの第2層基板4に分割する。また、図4(c)に示すように、他のパイレックスガラスウェハにリフトオフ法により作用電極2、引出線3を形成したのち、パイレックスガラスウェハを所望の大きさの第1層基板1に分割する。つぎに、希フッ酸あるいは紫外線硬化性接着剤により第1層基板1と第2層基板4とを接合する。この場合、顕微鏡等により試料溶液導入孔7から作用電極2を見ながら接合し、作用電極2の中心と試料溶液導入孔7の中心とを一致させる。つぎに、感光性エポキシ樹脂を用いることにより、パイプ収納溝9、10内に試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12を取り付ける。つぎに、希フッ酸あるいは紫外線硬化性接着剤により第2層基板4と第3層基板13とを接合する。

【0015】図1～図3に示した電気化学検出法器においては、液体流路が試料溶液導入孔7、ラディアルフローセル15、試料溶液排出孔8からなるから、液体流路の形状が単純であるので、液体流路の試料溶液の滞留や希釈の生じるデッドボリュームを極めて微量にすることができる。また、第2層基板4の第1層基板1と接合された面とは反対側の面にパイプ収納溝9、10を設け、パイプ収納溝9、10内に試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12を取り付け、第2層基板4の試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12が取り付けられた面に第3層基板13を接合しているから、溶液が漏れ出すことがない。したがって、試料溶液の分析を正確に行なうことができる。

【0016】また、図4により説明した電気化学検出法器の製造方法においては、第1層基板1と第2層基板4とを接合する場合に、顕微鏡等により試料溶液導入孔7から作用電極2を見ながら接合し、作用電極2の中心と試料溶液導入孔7の中心とを一致させることができるから、各作用電極2上を流れる試料溶液の量が不均等となるないので、応答が同一になるため、試料溶液の分析を正確に行なうことができる。

【0017】そして、図1～図3に示した電気化学検出法器に送液ポンプ (BAS社製PM-100) とインジェクタ (RHEODYNE社製8125) と8チャンネルマルチポテンシオスタット (扶桑製作所製) とを接続し、引出線3を介して8分割した作用電極2に参照電極に対して0、200、300、400、500、600、700、800 mVの電位をそれぞれ印加し、pH 1.67の緩衝溶液にドーパミンとメタネフリンとを混合し、それぞれ10 μM ($\mu\text{mol}/\text{l}$) の濃度になるように調製し、流速100 $\mu\text{l}/\text{分}$ でキャリア溶液 (pH 1.67の緩衝溶液) を流し、ドーパミンとメタネフリンとの混合試料溶液をインジェクタから10 μl 注入して、フローアンジェクション分析を行なった。すると、混合試料溶液の注入後直ちに電流が増加し、もとの状態

に戻った。この時得られたピーク電流を表1に示す。

【0018】

【表1】

印加電圧 (mV)	ピーク電流 (nA)
0	0
200	5
300	8.8
400	12.5
500	12.8
600	18.3
700	22.6
800	23.2

【0019】この結果、印加電圧が400～500mVにおける電流からドーパミンの濃度を得られること、700～800mVにおける電流からドーパミンとメタネフリンとのトータル濃度が得られることがわかった。また、接続は単純に液体流路を接続するだけで済み、作製したなどの電気化学検出法器でも誤差5%以内で同じ応答が得られ、試料溶液の分析を正確に行なうことができた。

【0020】図5は本発明に係る他の電気化学検出器を示す概略断面図、図6は図5のC-C断面図である。図に示すように、石英からなる第1層基板31に炭素からなりかつ膜厚が0.1μm程度である作用電極32、引出線33が形成され、作用電極32は扇形に分割され、それぞれの扇形の作用電極32には引出線33が接続されている。また、第1層基板31の作用電極32、引出線33が形成された面に厚さが5μmの絶縁膜34が形成され、絶縁膜34にラディアルフローセル形成用開口部である円形の開口部35が形成され、開口部35内に作用電極32が位置している。また、石英からなる第2層基板36に試料溶液導入孔37、試料溶液排出孔38が形成され、試料溶液導入孔37、試料溶液排出孔38は第2層基板36を貫通している。また、第1層基板31の作用電極32、引出線33が形成された面（絶縁膜34）と第2層基板36とが希フッ酸あるいは紫外線硬化性接着剤により接合され、開口部35によって第1層基板31と第2層基板36との間にラディアルフローセル44が形成され、試料溶液導入孔37、試料溶液排出孔38はラディアルフローセル44と連通している。また、作用電極32の中心と試料溶液導入孔37の中心とが一致しており、さらに引出線33の端部が第2層基板36から突出している。また、第2層基板36の第1層基板31と接合された面とは反対側の面に試料溶液導入孔37、試料溶液排出孔38と連通されかつ深さが0.4mm程度のパイプ収納溝39、40が設けられ、パイプ収納溝39、40内に金属からなりかつ外形が0.4mm以下の試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42が取り付けられ、試料溶液導入用パイプ41

は対向電極としても用いられ、また試料溶液排出用パイプ42の内部に銀が付着され、試料溶液排出用パイプ42は参考電極としても用いられる。また、第2層基板36の試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42が取り付けられた面に石英からなる第3層基板43が接合され、試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42は第2層基板36、第3層基板43の外部まで延長しており、試料溶液導入孔37、ラディアルフローセル44、試料溶液排出孔38により試料溶液導入用パイプ41と試料溶液排出用パイプ42とを結ぶ液体流路が構成されている。

【0021】つぎに、図5、図6に示した電気化学検出器の製造方法を図7により説明する。まず、図7(a)に示すように、石英ウェハ表面に熱CVD（化学気相堆積）法により炭素薄膜を形成し、ホトリソグラフィ技術、酸素を用いた反応性イオンエッチング法により炭素薄膜を選択的にエッチングして作用電極32、引出線33を形成する。つぎに、石英ウェハの作用電極32、引出線33を形成した表面に、プラズマCVD法により厚さ0.1μmの酸化シリコン膜を形成したのち、スピンドルオングラス法により絶縁膜34を形成する。つぎに、図7(b)に示すように、ホトリソグラフィ技術によりレジストマスク51を形成し、緩衝フッ酸液により絶縁膜34、酸化シリコン膜を選択的にエッチングすることにより開口部35を形成したのち、石英ウェハを所望の大きさの第1層基板31に分割する。つぎに、図7(c)に示すように、ドリルあるいはレーザによる穴開けを行なうことにより、他の石英ウェハに試料溶液導入孔37、試料溶液排出孔38を設け、ダイシングソーによる切削を行なうことにより、石英ウェハにパイプ収納溝39、40を設けたのち、石英ウェハを所望の大きさの第2層基板36に分割する。つぎに、希フッ酸あるいは紫外線硬化性接着剤により第1層基板31（絶縁膜34）と第2層基板36とを接合する。この場合、顕微鏡等により試料溶液導入孔37から作用電極32を見ながら接合し、作用電極32の中心と試料溶液導入孔37の中心とを一致させる。つぎに、感光性エポキシ樹脂を用いることにより、パイプ収納溝39、40内に試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42を取り付ける。つぎに、希フッ酸あるいは紫外線硬化性接着剤により第2層基板36と第3層基板43とを接合する。

【0022】図4、図5に示した電気化学検出器においては、液体流路が試料溶液導入孔37、ラディアルフローセル44、試料溶液排出孔38からなるから、液体流路の形状が単純であるので、液体流路の試料溶液の滞留や希釈の生じるデッドボリュームを極めて微量にすることができる。また、第2層基板36の第1層基板31と接合された面とは反対側の面にパイプ収納溝39、40を設け、パイプ収納溝39、40内に試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42を取り付け、第

2層基板36の試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42が取り付けられた面に第3層基板43を接合しているから、溶液が漏れ出ることがない。したがって、試料溶液の分析を正確に行なうことができる。

【0023】また、図7により説明した電気化学検出器の製造方法においては、第1層基板31と第2層基板36とを接合する場合に、顕微鏡等により試料溶液導入孔から作用電極を見ながら接合することにより、作用電極の中心と試料溶液導入孔の中心とを一致させることができるので、各作用電極32上を流れる試料溶液の量が不均等とならないので、応答が同一になるため、試料溶液の分析を正確に行なうことができる。

【0024】なお、上述実施の形態においては、金からなる作用電極2、引出線3、炭素からなる作用電極32、引出線33を形成したが、白金、グラファイト等からなる作用電極、引出線を形成してもよい。また、上述実施の形態においては、パイプ収納溝9、10内に金属からなる試料溶液導入用パイプ11、試料溶液排出用パイプ12を取り付け、パイプ収納溝39、40内に金属からなる試料溶液導入用パイプ41、試料溶液排出用パイプ42を取り付けたが、パイプ収納溝内に溶融石英製キャビラリーからなる試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプを取り付けててもよい。この場合、第1層基板に参照電極、対向電極を形成し、参照電極の端部には銀ペースト塗布、銀メッキなどにより銀を付着する。また、試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプの形状としては内径、外径とも均一でもよいが、試料溶液導入用パイプ、試料溶液排出用パイプの内径もしくは外径が管軸方向にテープ状に変化していてもよい。また、上述実施の形態においては、第2層基板4にパイプ収納溝9、10を設け、第2層基板36にパイプ収納溝39、40を設けたが、第3層基板にパイプ収納溝を設けてもよく、また第2層基板と第3層基板との両方にパイプ収納溝を設けてもよい。また、上述実施の形態においては、第1層基板1に作用電極2、引出線3を形成し、第2層基板4に円形溝5、リング状溝6、連通溝14を設けたが、作用電極とラディアルフローセル形成用溝とは第1層基板と第2層基板とのどちらかに対向して形成されればよく、たとえば第2層基板に作用電極とラディアルフローセル形成用溝とを形成してもよく、さらに第1層基板にラディアルフローセル形成用溝を形成し、第2層基板に作用電極を形成してもよい。

【0025】

【発明の効果】本発明に係る電気化学検出器においては、液体流路の形状が単純であるから、液体流路の試料溶液の滞留や希釈の生じるデッドボリュームを極めて微量にすることができる、また溶液が漏れ出ることがないの

で、試料溶液の分析を正確に行なうことができる。

【0026】また、本発明に係る電気化学検出器の製造方法においては、第1層基板と第2層基板とを接合する場合に、顕微鏡等により試料溶液導入孔から作用電極を見ながら接合することにより、作用電極の中心と試料溶液導入孔の中心とを一致させることができるので、試料溶液の分析を正確に行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電気化学検出器を示す概略断面図である。

【図2】図1のA-A断面図である。

【図3】図1のB-B断面図である。

【図4】図1～図3に示した電気化学検出器の製造方法の説明図である。

【図5】本発明に係る他の電気化学検出器を示す概略断面図である。

【図6】図5のC-C断面図である。

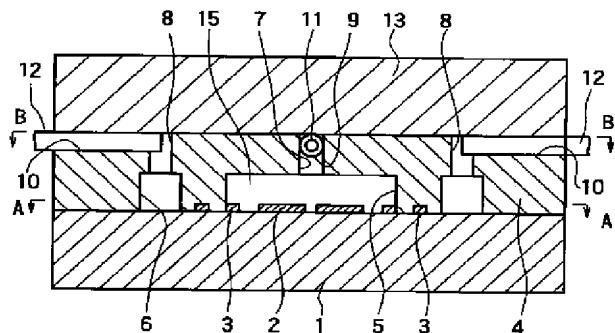
【図7】図5、図6に示した電気化学検出器の製造方法の説明図である。

【符号の説明】

- 1…第1層基板
- 2…作用電極
- 4…第2層基板
- 5…円形溝
- 6…リング状溝
- 7…試料溶液導入孔
- 8…試料溶液排出孔
- 9…パイプ収納溝
- 10…パイプ収納溝
- 11…試料溶液導入用パイプ
- 12…試料溶液排出用パイプ
- 13…第3層基板
- 14…連通溝
- 15…ラディアルフローセル
- 31…第1層基板
- 32…作用電極
- 34…絶縁膜
- 35…開口部
- 36…第2層基板
- 37…試料溶液導入孔
- 38…試料溶液排出孔
- 39…パイプ収納溝
- 40…パイプ収納溝
- 41…試料溶液導入用パイプ
- 42…試料溶液排出用パイプ
- 43…第3層基板
- 44…ラディアルフローセル

【図1】

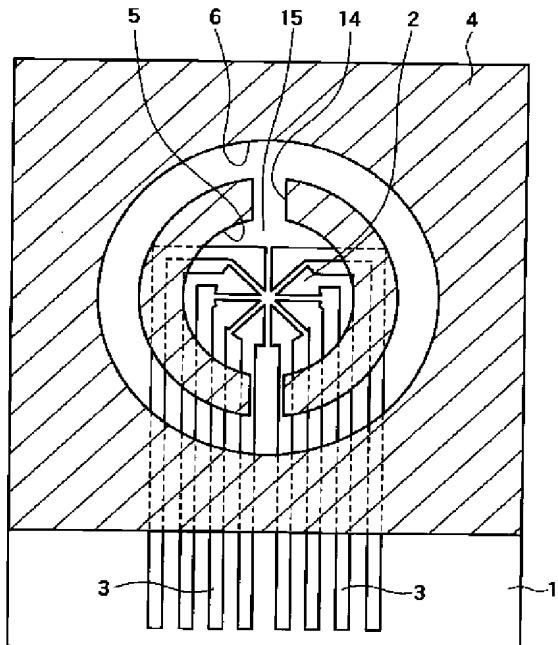
図1



1…第1層基板
2…作用電極
4…第2層基板
5…円形溝
6…リング状溝
7…試料溶液導入孔
8…試料溶液排出孔
9…パイプ収納溝
10…パイプ収納溝
11…試料溶液導入用パイプ
12…試料溶液排出用パイプ
13…第3層基板
15…ラディアルフローセル

【図2】

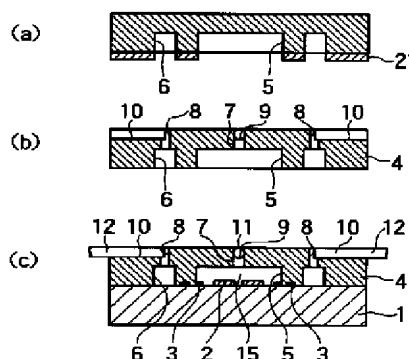
図2



1…第1層基板
2…作用電極
4…第2層基板
5…円形溝
6…リング状溝
14…連通溝
15…ラディアルフローセン
3…円形溝

【図4】

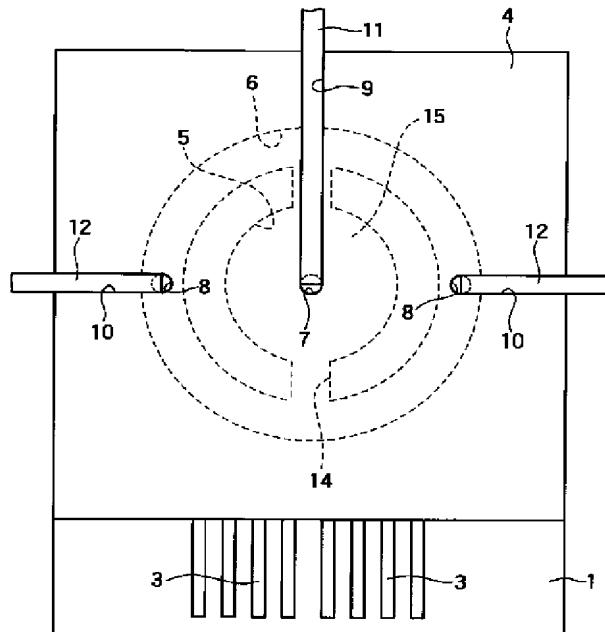
図4



1…第1層基板
4…第2層基板
5…円形溝
6…リング状溝
7…試料溶液導入孔
8…試料溶液排出孔
9…パイプ収納溝
10…パイプ収納溝
11…試料溶液導入用パイプ
12…試料溶液排出用パイプ
15…ラディアルフローセル

【図3】

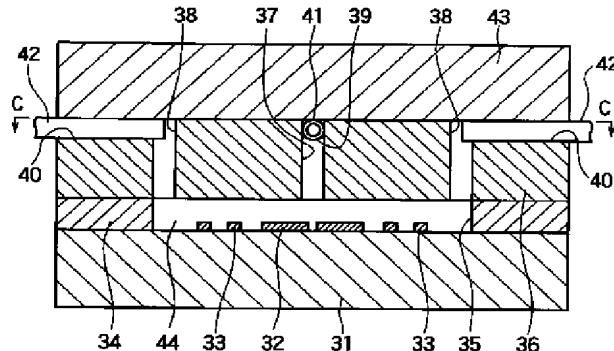
図3



1…第1層基板 9…パイプ取納溝
4…第2層基板 10…パイプ取納溝
5…円形溝 11…試料溶液導入用パイプ
6…リング状溝 12…試料溶液排出用パイプ
7…試料溶液導入孔 14…連通溝
8…試料溶液排出孔 15…ラディアルフローセル

【図5】

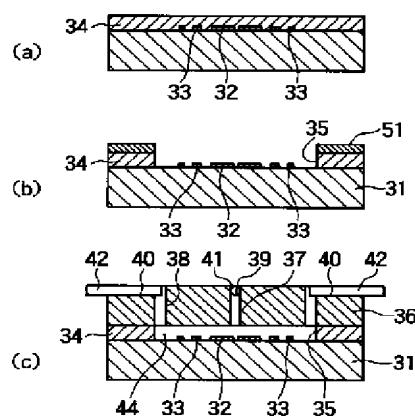
図5



31…第1層基板
32…作用電極
34…絶縁膜
35…開口部
36…第2層基板
37…試料溶液導入孔
38…試料溶液排出孔
39…パイプ取納溝
40…パイプ取納溝
41…試料溶液導入用パイプ
42…試料溶液排出用パイプ
43…第3層基板
44…ラディアルフローセル

【図7】

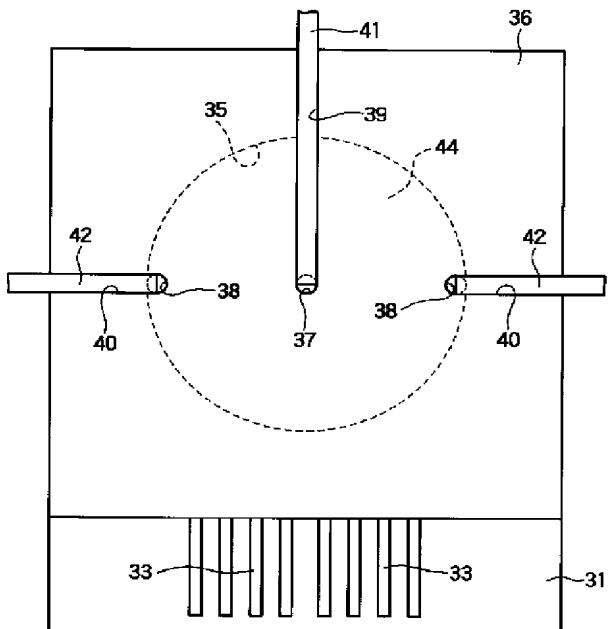
図7



31…第1層基板
32…作用電極
34…絶縁膜
35…開口部
36…第2層基板
37…試料溶液導入孔
38…試料溶液排出孔
39…パイプ取納溝
40…パイプ取納溝
41…試料溶液導入用パイプ
42…試料溶液排出用パイプ
44…ラディアルフローセル

【図6】

6



31...第1層基板	39...パイプ収納溝
35...開口部	40...パイプ収納溝
36...第2層基板	41...試料溶液導入用パイプ
37...試料溶液導入孔	42...試料溶液排出用パイプ
38...試料溶液排出孔	44...ラディアルアーフローセル

フロントページの続き

(72)発明者 丹羽 修
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72) 発明者 堀内 勉
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内
Fターム(参考) 2G058 GA12 HA00